

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-20603

(P 2 0 0 2 - 2 0 6 0 3 A)

(43) 公開日 平成14年1月23日 (2002.1.23)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C08L 67/06		C08L 67/06	3D023
B60R 13/02		B60R 13/02	Z 4F071
C08F299/02		C08F299/02	4J002
C08J 5/00	CFE	C08J 5/00	CFE 4J027
	CFG		CFG

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-210252 (P 2000-210252)	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22) 出願日	平成12年7月11日 (2000.7.11)	(72) 発明者	山口 高司 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内
		(72) 発明者	河辺 邦康 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内
		(74) 代理人	100095832 弁理士 細田 芳徳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成形材料組成物

(57) 【要約】

【課題】本発明は、実用上十分な強度と耐熱性を有し、かつ安全性や臭気の問題が改善された成形体を得るのに適した成形材料組成物およびかかる成形材料組成物を成形して得られる成形体ならびに成形材料として好適に用いられる樹脂組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】繊維基材〔(A)成分〕、無機充填剤

〔(B)成分〕、不飽和ポリエステル〔(C)成分〕および/または不飽和ポリエステルポリアミド〔(D)成分〕、およびラジカル発生剤〔(E)成分〕を含有してなる成形材料組成物であって、(B)成分が(C)成分および/または(D)成分に内添されてなる成形材料組成物およびかかる成形材料組成物を成形して得られる成形体ならびに無機充填剤〔(B)成分〕が不飽和ポリエステル〔(C)成分〕および/または不飽和ポリエステルポリアミド〔(D)成分〕に内添されてなる成形材料用の樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 繊維基材〔(A)成分〕、無機充填剤〔(B)成分〕、不飽和ポリエステル〔(C)成分〕および／または不飽和ポリエステルポリアミド〔(D)成分〕、およびラジカル発生剤〔(E)成分〕を含有してなる成形材料組成物であって、(B)成分が(C)成分および／または(D)成分に内添されてなる成形材料組成物。

【請求項 2】 (B)成分の平均粒径が0.1～50 μmである請求項 1 記載の成形材料組成物。

【請求項 3】 成形材料組成物中に、(A)成分が29～99重量%、(C)成分および／または(D)成分が0.5～70重量%、(E)成分が0.1～30重量%であり、(B)成分の含有量が(C)成分および／または(D)成分100重量部に対して0.1～70重量部である請求項 1 または 2 記載の成形材料組成物。

【請求項 4】 請求項 1～3 いずれか記載の成形材料組成物を成形して得られ得る成形体。

【請求項 5】 無機充填剤〔(B)成分〕が不飽和ポリエステル〔(C)成分〕および／または不飽和ポリエステルポリアミド〔(D)成分〕に内添されてなる、成形材料用の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車内装材に代表される構造部材や、建築物、航空機、車輻、船舶等に使用される断熱材、防音材、エアコンの消音板、ガラスマット等に好適に用いられる成形材料組成物および該成形材料組成物を成形して得られ得る成形体に関する。本発明はまた、成形材料用の樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車内装材に代表される構造部材や、建築物、航空機、車輻、船舶等に使用される断熱材、防音材、エアコンの消音板、ガラスマット等に好適に用いられる成形体としては、十分な強度を保持させるために繊維およびフェノール樹脂／アミン系硬化剤をベースとして含有するものが用いられている（特開昭57-55962号公報、特開平7-1666号公報等）。しかし、フェノール樹脂は反応時や分解時にホルムアルデヒドを生成し安全性の点で問題があり、また、アミン系硬化剤は臭気の点で問題がある。

【0003】また、非結晶性の不飽和ポリエステルおよび該不飽和ポリエステルと相溶性を有するエチレン性不飽和基含有単量体からなる組成物と、ラジカル発生剤とからなる成形材料組成物も知られている（特公平2-31090号公報）。しかし、不飽和ポリエステルと相溶性を有するスチレン等のエチレン性不飽和基含有単量体は、いずれも架橋剤として作用するので成形体の強度が向上するものの、臭気および安全性の点で問題がある。

【0004】さらに、スチレン等のエチレン性不飽和基

含有単量体を含む不飽和ポリエステル樹脂およびラジカル発生剤にタルク、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム等の無機充填剤を添加して成形体の強度を向上した成形材料組成物も知られている（フィラー活用事典、大成社、1994）。しかし、無機充填剤の繊維基材を含む系への応用は、無機充填剤と繊維との混合性が悪く十分な強度が得られないため、困難であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、実用上十分な強度と耐熱性を有し、かつ安全性や臭気の問題が改善された成形体を得るのに適した成形材料組成物およびかかる成形材料組成物を成形して得られ得る成形体ならびに成形材料として好適に用いられる樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明の要旨は、(1) 繊維基材〔(A)成分〕、無機充填剤〔(B)成分〕、不飽和ポリエステル〔(C)成分〕および／または不飽和ポリエステルポリアミド〔(D)成分〕、およびラジカル発生剤〔(E)成分〕を含有してなる成形材料組成物であって、(B)成分が(C)成分および／または(D)成分に内添されてなる成形材料組成物、

(2) 前記(1)記載の成形材料組成物を成形して得られ得る成形体、ならびに(3) 無機充填剤〔(B)成分〕が不飽和ポリエステル〔(C)成分〕および／または不飽和ポリエステルポリアミド〔(D)成分〕に内添されてなる、成形材料用の樹脂組成物、に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の成形材料組成物は、無機充填剤を内添してなる不飽和ポリエステルおよび／または不飽和ポリエステルポリアミドを用いることに1つの大きな特徴があり、かかる成形材料組成物を成形することにより、ホルムアルデヒドの発生や臭気の問題が改善され、しかも安価で実用上十分な強度と耐熱性を有する成形体を得ることができる。

【0008】(A)成分の繊維基材としては、特に限定はなく、ガラス繊維等の無機繊維や合成繊維、天然繊維等の有機繊維を使用することができる。とりわけ、綿、麻、毛、絹、ナイロン等の有機繊維が、成形体の柔軟性、断熱性の観点から好ましい。また、無機繊維と有機繊維を混合して用いてもよい。(A)成分は、不織布、織布の形態で用いても良く、糸状の形態で用いても良い。

【0009】(B)成分の無機充填剤としては、特に限定はなく、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、タルク、マイカ、シリカ、カオリン、クレイ、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛、硫酸バリウム、ガラスフリット等、さらに、それらを脂肪酸、各種カップリング剤で表面処理したものも使用することができる。中でも、炭酸カルシウム、ア

ルミナ、タルクが安価で、且つ強度向上に有効で好ましく用いられる。

【0010】以上の無機充填剤は、成形体一般に用いられるものであるが、成形体に繊維基材を含有させる場合、単に添加しただけでは繊維基材との混合性が悪く分離してしまい所望の効果が得られない。本発明の成形材料組成物では、(B)成分を内添して予め含有させた不飽和ポリエステル[(C)成分]および/または不飽和ポリエステルポリアミド[(D)成分]を用いるので、該成形材料組成物を成形して得られた成形体では、無機

10 充填剤の所望の効果を充分発揮せしめることができる。

【0011】無機充填剤の内添の方法は、(C)成分、(D)成分として使用する樹脂中に(B)成分を十分に分散することができれば特に限定されるものではないが、例えば、不飽和ポリエステルまたは不飽和ポリエステルポリアミドの合成中に添加する、前記樹脂の合成後にかかる樹脂を加熱溶融させて添加混合する、溶剤中に溶解させた前記樹脂中に添加混合した後脱溶剤する等の方法を挙げることができる。なかでも、樹脂の合成後に溶融状態とした樹脂中に添加混合する方法が工程を簡素

化でき好ましい。かくして得られた(B)成分が(C)成分および/または(D)成分に内添されてなる樹脂組成物は成形材料、特に本発明の成形材料組成物に好適に用いられる。なお、(B)成分の平均粒径は前記樹脂中に良好に分散でき、さらに成形体の強度の観点から、好ましくは0.1~50 μ m、より好ましくは0.1~30 μ mである。該平均粒径は、レーザ回折式粒度分布測定装置SALD-2000J〔(株)島津製作所製〕により求める。

【0012】(C)成分の不飽和ポリエステルとして
30 は、ラジカル重合性不飽和結合を有するポリエステルであれば特に制限はない。その原料単量体も特に制限はなく、例えば、公知の2価以上のアルコール成分、2価以上のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸エステル等のカルボン酸成分や、ラジカル重合性不飽和基含有単量体が用いられる。ラジカル重合性不飽和基含有単量体は、用いられるアルコール成分、カルボン酸成分等にラジカル重合性不飽和結合が存在しない場合は必須成分である。

【0013】2価のアルコール成分としては、ビスフェ

10

20

30

40

50

る。また、2種以上のアルキレンオキサイドが付加していてもよい。

【0014】3価以上のアルコール成分としては、ソルビトール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、グリセリン、トリメチロールプロパン等が挙げられ、好ましくは、グリセリン、トリメチロールプロパンである。

【0015】また、2価のカルボン酸成分としては、各種ジカルボン酸、炭素数1~20のアルキル基またはアルケニル基で置換されたコハク酸、これらの酸の無水物およびアルキル(炭素数1~12)エステル等が挙げられ、好ましくは、マレイン酸、フマル酸、テレフタル酸および炭素数2~20のアルケニル基で置換されたコハク酸、具体的には、オクテニル無水コハク酸、ドデセニル無水コハク酸等である。

【0016】3価以上のカルボン酸成分としては、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸(トリメリット酸)およびその酸無水物、アルキル(炭素数1~12)エステル等が挙げられる。

【0017】また、ラジカル重合性不飽和基含有単量体としては、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸等が挙げられ、好ましくは、フマル酸、無水マレイン酸である。

【0018】また、(D)成分の不飽和ポリエステルポリアミドとしては、ラジカル重合性不飽和結合を有するポリエステルポリアミドであれば特に制限はなく、その原料単量体としては、前記(C)成分の不飽和ポリエステルで用いられる単量体にさらにアミン系単量体が用いられる。アミン系単量体としては、公知の各種ポリアミン、アミノカルボン酸、アミノアルコール、ラクタム等が挙げられ、好ましい具体例としては、メタキシレンジアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシリレンジアミンおよび ϵ -カプロラクタムが挙げられる。

【0019】かかる構成を有する(C)成分の不飽和ポリエステルおよび(D)成分の不飽和ポリエステルポリアミドとしては、成形性が良好で、均一な成形体得られ、常温および高温下での成形体の強度がさらに向上する観点から、少なくとも1種のラジカル重合性不飽和基含有単量体の含有量が、全構成単量体中好ましくは20重量%以上、より好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは35~50重量%用いて得られたものが望ましい。なお、これら樹脂の構成単量体の残分には前記原料単量体を適宜用い、100重量%とすればよい。

【0020】これら(C)成分や(D)成分はそれぞれ、単一の不飽和ポリエステルおよび不飽和ポリエステルポリアミドからなってもよく、2種以上の混合物であってもよい。

【0021】(C)成分の不飽和ポリエステルおよび(D)成分の不飽和ポリエステルポリアミドは公知の方

法に従って製造することができ、例えば、前記単量体の混合物を好ましくは窒素雰囲気中150～250℃で5～20時間反応させることにより得られる。(C)成分の不飽和ポリエステルおよび(D)成分の不飽和ポリエステルポリアミドは線型または非線型重合体のいずれであってもよい。なお、分子量調整のために1価のアルコール成分またはカルボン酸成分を、反応を促進させるために酸化ジブチル錫等の通常使用されているエステル化触媒等を、適宜使用してもよい。

【0022】また、(C)成分および(D)成分重合体は、結晶性、非結晶性のものどちらでも使用できる。この内、結晶性を有するものについては、成形体の強度の観点から、10℃/分昇温条件下でのDSC測定時の接線法で90℃以上160℃以下の主融点を有し、該融点より20℃高い温度における溶融粘度が100Pa・s以下であることが好ましい。尚、該溶融粘度は、高化式フローテスター(島津製作所社製)若しくはレオメーター(レオメトリックス社製)を用い常法により測定する。

【0023】(C)成分および(D)成分の各樹脂の沃素価は、それらを含有してなる成形材料組成物から得られる成形体の強度の観点から、40以上が好ましく、50以上がより好ましく、60～130がさらに好ましく、70～130が特に好ましい。尚、沃素価はJIS-K0070に準じて測定する。

【0024】また、(C)成分または(D)成分の各樹脂の軟化点(℃)は、成形時の溶融性と成形材料組成物の保存安定性の観点から、80℃以上が好ましく、80～130℃がより好ましい。なお、軟化点とは、高化式フローテスター(島津製作所社製)を用い、荷重196N、オリフィス径1mm、オリフィス長さ1mm、3℃/分の昇温条件下に、測定対象樹脂の半量が流れ出た温度とする。

【0025】(E)成分のラジカル発生剤としては、過酸化物系、過硫化物系、アゾ系等が挙げられる。安全性の観点から、好ましくは過酸化物系、過硫化物系である。好ましい具体例として、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、1,3-ジ(2-イソプロピルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、過硫酸ナトリウム等が挙げられ、なかでも、1,3-ジ(2-イソプロピルパーオキシイソプロピル)ベンゼンが好ましい。また、この(E)成分の半減期としては成形材料組成物の保存安定性等を考慮し、40℃で7日以上であることが好ましく、成形時間の関係より250℃で10分以内であることが望ましい。

【0026】また、所望により、ジアリルフタレート、トリアリルフタレート等の硬化助剤、脂肪酸アミドワックス、合成ワックス、ラテックス、脂肪酸金属塩等の離型剤等、公知の添加剤を外添して用いてもよい。

【0027】本発明の成形材料組成物中の各成分の含有量は、得られる成形体が実用上十分な強度と耐熱性を有する限り特に限定されない。ここで、「実用上十分な強度」とは、例えばJIS-K6911に基づく常温曲げ強度が好ましくは100kg/cm²以上、より好ましくは120kg/cm²以上であることをいう。また、「実用上十分な耐熱性」とは、例えば後述の実施例において記載する120℃耐熱性評価における評価基準において「全くそりが無い」との判定を得ることができる程度の耐熱性をいう。

【0028】本発明の成形材料組成物における各成分の含有量は、(A)成分が、得られる成形体の比重および強度の観点から、好ましくは29～99重量%、より好ましくは50～98.9重量%であり、(C)成分および/または(D)成分が、得られる成形体の強度および比重の観点から、好ましくは0.5～70重量%、より好ましくは0.9～50重量%であり、(E)成分が、成形体の強度の観点から、好ましくは0.1～30重量%、より好ましくは0.1～20重量%である。また、

(B)成分の(C)成分および/または(D)成分中の含有量は、成形体の強度および価格の観点から、(C)成分および/または(D)成分100重量部に対して好ましくは0.1～70重量部、より好ましくは5～50重量部、さらに好ましくは5～30重量部となるように内添する。なお、本発明の樹脂組成物における(B)成分の内添量も同様であり、(C)成分および/または(D)成分100重量部に対して好ましくは0.1～70重量部、より好ましくは5～50重量部、さらに好ましくは5～30重量部である。

【0029】また、前記触媒、硬化助剤、離型剤等の添加剤の成形材料組成物における含有量は、それらの所望の効果が発揮され、本発明の所望の目的が達せられる範囲内であれば特に限定されない。

【0030】本発明の成形材料組成物は常法に従い、例えば、前記の(B)成分の内添された(C)成分および/または(D)成分と(E)成分をヘンシェルミキサー、流動層等で混合したものを(A)成分と混合することにより得ることができる。

【0031】また、本発明の成形材料組成物を成形して、本発明の成形体を得る方法としては特に限定はなく、圧縮成形、積層成形、射出成形、押出成形等の公知の方法を用いることができる。また、かかる成形材料組成物を予熱もしくは加熱して成形に供しても良い。

【0032】かくして得られた成形体は、実用上十分な強度を有し、また、その耐熱性も良好であるため、自動車内装材に代表される構造部材や、建築物、航空機、車輻、船舶等に使用される断熱材、防音材、エアコンの消音板、ガラスマット等に好適に用いられる。

【0033】

【実施例】樹脂製造例1

ビスフェノールA-プロピレンオキシド（平均付加モル数：2.1）付加物2275g（6.5モル）、水素添加ビスフェノールA1200g（5モル）、エチレングリコール527g（8.5モル）、フマル酸2366g（20.4モル）、ジブチルスズオキシド16gおよびヒドロキノン0.6gを窒素雰囲気下にて160℃で4時間反応させた。その後200℃まで昇温後常圧にて1時間、さらに9.33kPaの減圧下で1時間反応させた。得られた樹脂は、沃素価74.0、軟化点106℃の不飽和ポリエステル樹脂であった。当該樹脂を樹脂1とする。

【0034】樹脂製造例2

上記樹脂1 1500gを窒素雰囲気下、190℃にて溶解させておき、炭酸カルシウム（商品名：ホワイトン305、白石工業製、平均粒径3.6μm）500gを添加し、1時間攪拌混合後、冷却した。当該樹脂を樹脂2とする。

【0035】樹脂製造例3

ビスフェノールA-エチレンオキシド（平均付加モル数：2.1）付加物1300g（4モル）、水素添加ビスフェノールA960g（4モル）、1,4-ブタンジオール540g（6モル）、フマル酸1650g（14.3モル）およびヒドロキノン0.4gを窒素雰囲気下にて160℃で4時間反応させた。その後200℃まで昇温後常圧にて1時間、さらに9.33kPaの減圧下で1時間反応させた。得られた樹脂は、沃素価73.4、軟化点108℃の不飽和ポリエステル樹脂であった。当該樹脂を樹脂3とする。

【0036】樹脂製造例4

上記樹脂3 1800gを窒素雰囲気下、190℃にて溶解させておき、水酸化アルミニウム（商品名：H-32、昭和電工製、平均粒径8μm）200gを添加し、1時間攪拌混合後、冷却した。当該樹脂を樹脂4とする。

【0037】樹脂製造例5

ビスフェノールA-プロピレンオキシド（平均付加モル数：2.1）付加物700g（2モル）、エチレングリコール217g（3.5モル）、水素添加ビスフェノールA840g（3.5モル）、メタキシレンジアミン136g（1モル）、無水マレイン酸1009g（10.3モル）およびヒドロキノン0.4gを窒素雰囲気下にて160℃で4時間反応させた。その後200℃

まで昇温後常圧にて1時間、さらに9.33kPaの減圧下で1時間反応させた。得られた樹脂は、沃素価74.6、軟化点110℃の不飽和ポリエステルポリアミド樹脂であった。当該樹脂を樹脂5とする。

【0038】樹脂製造例6

上記樹脂5 1600gを窒素雰囲気下、190℃にて溶解させておき、炭酸カルシウム（商品名：BF-100、備北粉化工業製、平均粒径3.5μm）400gを添加し、1時間攪拌混合後、冷却した。当該樹脂を樹脂6とする。

【0039】樹脂製造例7

ビスフェノールA-プロピレンオキシド（平均付加モル数：2.1）付加物1750g（5モル）、水素添加ビスフェノールA1440g（6モル）、エチレングリコール558g（9モル）、無水マレイン酸2000g（20.4モル）、ジブチルスズオキシド15gおよびヒドロキノン0.6gを窒素雰囲気下にて160℃で4時間反応させた。その後200℃まで昇温後常圧にて1時間、さらに9.33kPaの減圧下で1時間反応させ、次いで、常圧に戻し、190℃に冷却し、前記炭酸カルシウム（BF-100）1300gを添加し、同温度にて1時間攪拌混合後、冷却した。前記反応により、沃素価77.3、軟化点108℃の不飽和ポリエステル樹脂を得た。炭酸カルシウムを内添してなる当該樹脂を樹脂7とする。

【0040】実施例1～4および比較例1～3

前記樹脂製造例で得られた（C）成分または（D）成分に（B）成分を内添してなる樹脂2、4、6、7は、それぞれ粉碎して30～200μmの粒径の粉末として使用した。一方、樹脂1、3、5も同様に粉碎し、次いで表1に記載の各無機充填剤を粉体混合により外添して比較に供した。繊維基材〔（A）成分〕には綿の糸状のものを使用し、ラジカル発生剤〔（E）成分〕には1,3-ジ（2-イソプロピルパーオキシイソプロピル）ベンゼンを使用した。各成分を表1に示す組成で混合し、成形材料組成物を調製した。次いでこの成形材料組成物を鏡面仕上げしたステンレス板で挟み、190℃の加熱加圧成型機に入れ、15kgf/cm²（147N/cm²）の接触圧の状態で1分間加熱加圧成形し、厚さ6mm、縦20cm×横5cmの成形板を得た。

【0041】

【表1】

番号	A成分	成形材料組成物の組成 (重量%)										下地材	
		C、D成分/B成分 (内%)					C、D成分+B成分 (外%)						
		樹脂2	樹脂3	樹脂7	樹脂5	樹脂6	樹脂8	樹脂9	樹脂10	樹脂11	樹脂12		
実施例	1	82	12.75/4.25										1
	2	82	25.0/0	15.9/1.7									1
	3	82		10.0/0	13.6/3.4								1
	4	82			20.0/0	18.9/3.1							1
比較例	1	82				18.0/0	12.75	4.25					1
	2	82							15.9	1.7			1
	3	82									13.6	3.4	1

1750
1440
558
2000
5748

3.5μm

【0042】各々の成形板について、常温曲げ強度試験および120℃耐熱性評価を行った。その結果を表2に示す。なお、いずれの成形板も120℃耐熱性評価の際、刺激臭はなかった。また、成形物をデシケーターに入れ、24時間後、ホルマリンガス検知管を用いてデシケーター中の気体を吸引したところ、ホルマリンは検知されなかった。

【0043】なお、常温曲げ強度試験はJIS K-6911に基づき行った。120℃耐熱性評価は、120℃のオープン中に20gの分銅を中心部にのせた成形板を2時間放置した後取り出し、以下の評価基準に基づいて判定した。

【0044】評価基準

◎：全くそりが無い。

○：中心を地面に設置した際、そりが1mm未満であった。

△：中心を地面に設置した際、そりが1mm以上2.5mm未満であった。

×：中心を地面に設置した際、そりが2.5mm以上であった。

【0045】

【表2】

	番号	常温曲げ 強度 (kg/cm ²)	120℃ 耐熱性
実施例	1	170	◎
	2	165	◎
	3	175	◎
	4	175	◎
比較例	1	95	○
	2	90	○
	3	85	○

【0046】表2の結果より、実施例1～4で得られた成形板は、いずれも比較例1～3で得られた成形板に比べ、実用上十分な強度と耐熱性を有することがわかる。

【0047】

【発明の効果】本発明により、実用上十分な強度と耐熱性を有し、かつ安全性や臭気の問題が改善され、しかも安価である成形体を得るのに適した成形材料組成物およびかかる成形体を得られるという優れた効果が奏される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 08 K 3/00

C 08 K 3/00

7/02

7/02

C 08 L 77/12

C 08 L 77/12

Fターム(参考) 3D023 BA01 BB01 BB29 BE04 BE31
4F071 AA09 AA49 AA54 AA57 AA70
AB18 AB28 AD01 AD02 AD06
AE02 AE06 AH03 AH11 BA01
BB03 BB05 BB06 BB12 BC01
BC03
4J002 AB012 AD032 CF211 CL012
CL081 DE076 DE136 DE146
DE236 DG037 DG056 DJ016
DJ036 DJ046 DJ056 DL006
EK037 EK047 FA042 FD130
FD160 GC00 GL00 GT00
4J027 AB01 AB06 AB07 AB08 AB15
AB16 AB18 AB23 AB25 AB26
AD02 AJ04 CA14 CA18 CA19
CA36 CA38 CB03 CB09 CC02
CD01